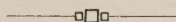


La teinture de la soie en acétate de cellulose



Dissertation inaugurale

présentée à la faculté philosophique de l'Université de Bâle,
pour obtenir le grade de docteur en philosophie

par

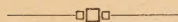
Valentin Kartaschoff

d'Archangelsk (Russie)



BALE
Imprimerie Emile Birkhäuser & Cie.
1926

La teinture de la soie en acétate de cellulose



Dissertation inaugurale

présentée à la faculté philosophique de l'Université de Bâle,
pour obtenir le grade de docteur en philosophie

par

Valentin Kartaschoff

d'Archangelsk (Russie)



BALE
Imprimerie Emile Birkhäuser & Cie.
1926

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *A. L. Bernoulli* und *Fr. Fichter*.

Basel, den 26. November 1925.



Der Dekan:
A. Hagenbach.

Dédié à
Monsieur WERNER STAUFFACHER
avec le sentiment de ma reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Le phénomène de la teinture de la soie à l'acétate de cellulose I

PARTIE THÉORIQUE

La découverte de l'acétate de cellulose remonte à 1869. C'est *Schutzenberger*, un des grands chimistes français, qui remarqua, que dans un tube scellé, chauffé à 180° C, la cellulose forme un éther-sel avec l'anhydride acétique¹⁾. *Franchimont*²⁾ et *Girard*³⁾ firent la même réaction en présence de déshydratants, tels que l'acide sulfurique et le chlorure de zinc, mais les produits obtenus ne possédaient guère qu'un intérêt théorique.

L'application industrielle du procédé revient à *Cross* et *Bevan*, qui estérifiaient les hydrates de cellulose provenant de la viscose. Leur premier brevet⁴⁾ date de 1894, et fut le premier pas de cette importante branche de l'industrie textile. Une grande

¹⁾ Schutzenberger, C. r. **68**, 814 (1869).

²⁾ B. **12**, 2059 (1879).

³⁾ Ann. chim. [5] **24**, 360 (1881).

⁴⁾ D. R. P. 85 329 (1894).

quantité de brevets furent pris par des savants allemands¹⁾ et en 1908, la maison *Fried. Bayer et Co.* mit en vente le „Cellit“ qui n'est rien d'autre que de l'acétate de cellulose.

L'acétylation de la cellulose repose sur la présence de groupes hydroxyles dans le complexe cellulosique. C'est une réaction comparable à la formation d'un éther-sel à partir d'un alcool et d'un acide.

La présence de déshydratants, ainsi que l'élévation de la température la favorisent. La formule générale de la réaction²⁾ est la suivante.



L'acétylation est une réaction bimoléculaire et la vitesse de réaction peut être exprimée par la formule suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = kC_1C_2 = K(C_0 - C_1)(C_{00} - C_2)$$

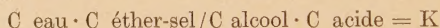
ou C_1 = la concentration de l'acide, C_0 sa concentration initiale;
 C_2 = la concentration de l'alcool, C_{00} sa concentration initiale;
 t = le temps.

L'intégration de l'équation différentielle nous donne

$$\log \frac{C_{00}(C_0 - C)}{C_0(C_{00} - C)} = kt$$

De cette manière nous obtenons la loi de l'estérification. Quand l'acétate de cellulose se solubilise dans le liquide de réaction, l'équilibre est homogène; il est par contre hétérogène, si la cellulose n'est pas soumise à une altération de sa structure. Ce dernier cas est l'acétylation dans un liquide qui précipite l'acétate de cellulose, par exemple le benzène.

L'équilibre homogène est régi par la loi des masses, qui dans ce cas peut s'exprimer de la manière suivante:



Ainsi quand on augmente C alcool et C acide, C éther-sel augmentera aussi. Il est clair que la présence d'eau dans une réaction de ce genre, diminuera fortement le rendement en éther-sel. C'est la raison de l'emploi des déshydratants dans les mélanges d'acétylation³⁾.

C'est à *Ost*⁴⁾ et à ses collaborateurs qu'on doit l'étude théorique de l'acétate de cellulose et la préparation de dérivés purs. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point plus bas.

Les premiers essais de fabrication de la soie à l'acétate de cellulose remontent à 1900; il faut signaler les brevets de *Wagner, Mork, Walker* et *Lederlin*⁵⁾. Mais le développement de cette industrie fut retardé par la cherté du produit et la *difficulté de teindre cette fibre*.

C'est la guerre qui donna l'essor à cette industrie. La cause en est la suivante. Les pays belligérants employaient l'acétate de cellulose comme vernis pour les toiles d'avion et il avait fallu augmenter fortement la production de cet éther-sel. La guerre finie, la demande de vernis acéto-cellulosiques diminua et les usines durent chercher un autre débouché pour leur production. C'est là qu'il faut chercher la cause de la fondation de cette importante industrie⁶⁾.

¹⁾ *Donnersmarck*, D. R. P. 105 347 (1898); *Wohl*, D. R. P. 139 669 (1899); *Lederer*, D. R. P. 118 538, 120 713 (1899); *Bayer*, D. R. P. 195 524 (1901). Voir aussi: *K. Süvern*, Die künstliche Seide. 4. Aufl. 1921, Springer, Berlin.

²⁾ *Clément-Rivière*. Die Zellulose-ester und ihre technische Anwendung. Caoutchouc et Guttapercha 15 Nov. 1909. Rev. chim. indust. **1911**, 215. Bull. soc. encour. **1913**, 53.

³⁾ *Süvern*, loc. cit. *Clément-Rivière*, Matières plastiques et soies artificielles, 1924. Ballière fils, Paris.

⁴⁾ *Ost*, Z. angew. Ch. **1906**, 993; **1909**, 930; **1912**, 1469, 1996; **1919**, 66, 79, 82.

⁵⁾ *Süvern*, loc. cit.

⁶⁾ *Welch*, Text. Inst. p. 593 (1924).

Les propriétés physiques de la soie à l'acétate de cellulose se rapprochent des propriétés des autres fibres artificielles. Il y a cependant lieu de constater un point très important. De toutes les soies artificielles, c'est la soie à l'acétate qui possède à l'état humide¹⁾ la plus forte résistance à la rupture. Elle est très difficilement perméable à l'eau, fait qu'on peut expliquer par la très faible porosité de la fibre. Ainsi d'après *Paneth*²⁾, la surface intermicellaire n'existe pas chez la soie à l'acétate, tandis qu'elle est très grande chez la soie *Adler* et la chardonnet. L'auteur nous donne les chiffres suivants déterminés par des méthodes très précises.

	<i>Adler</i>	<i>Chardonnet</i>	Acétate
Détermination microscopique	15 dm ²	12 dm ²	30 dm ²
Dét. par l'adsorption du bleu de Méthylène	456 dm ²	1820 dm ²	28 dm ²

D'où il découle que la fibre à l'acétate de cellulose n'est pas une fibre perméable, que ni l'osmose ni la capillarité n'y jouent un rôle important.

L'examen ultramicroscopique nous permet aussi d'affirmer que la soie à l'acétate de cellulose est très pauvre en structure. Les recherches de *R. O. Herzog*³⁾ sur la structure cryptocristalline des fibres textiles nous permettent de considérer la fibre comme étant *un colloïde solide*. C'est un fait bien connu que l'examen des cristaux aux rayons X permet de déterminer la structure de ceux-ci. Les röntgenogrammes des fibres textiles, obtenus de cette manière, donnent la certitude de la cristallisation de la cellulose du coton en rhomboèdres. Les soies artificielles, tels que la viscose, la chardonnet, l'Adler, donnent toutes des raies d'interférence, tandis que la soie à l'acétate est parfaitement inactive.

En résumé, nous pouvons donc dire que la soie à l'acétate de cellulose est une fibre possédant les propriétés d'un colloïde, et peut être considérée comme un colloïde solide.

De la teinture.

Les difficultés rencontrées dans la *teinture de la soie à l'acétate*, découlent premièrement de la difficulté avec laquelle cette fibre se laisse imbiber d'eau. Il fallait donc la gonfler par une méthode quelconque avant de la teindre. Les premiers brevets qui emploient ce moyen sont ceux de *Knoll*⁴⁾ et d'*Agfa*⁵⁾. La méthode de teinture est la

¹⁾ *Herzog*, Die mikroskop. Untersuch. der Seide und der Kunstseide. *Springer*, p. 158, Berlin 1924.

²⁾ *Paneth*, B. **57**, 1221 (1924).

³⁾ *Herzog*, Z. Physik. **20**, 413 (1924).

⁴⁾ Les brevets de *Knoll* sont le résultat des remarquables travaux de *Knoevenagel* D. R. P. 198 008, 199 559 (1907).

⁵⁾ D. R. P. 193 135 (1905).

suivante. On solubilise le colorant dans de l'alcool méthylique ou éthylique, dans de l'acétone ou dans de l'acide acétique glacial, et verse cette solution dans le bain de teinture. La fibre se gonfle plus rapidement et absorbe une plus grande quantité de colorant. *Knoll* laisse séjourner la soie à l'acétate 12 heures dans un bain contenant 50% d'alcool, ou dans de l'acide acétique dilué, et teint après dans un bain normal. Les adjonctions d'aniline ainsi que les solutions de savon augmentent l'affinité de la fibre. Par cette méthode *Knoll* peut faire les teintures avec des colorants peu ou pas du tout solubles dans l'eau, et mentionne les colorants à la cuve et les colorants d'anthracène. C'est au même que revient l'idée de la teinture de la soie à l'acétate par développement. Ainsi il imprègne la soie avec de l'aniline, diazote et copule suivant la nuance désirée.

D'après les brevets de *Donnersmarck*¹⁾ on peut ajouter au bain de teinture de l'acétine et les autres éther-sels de la glycérine et du glycol, qui sont solubles dans l'eau et augmentent l'affinité de la fibre.

*Bayer*²⁾ ajoute à cet effet de la pyridine et ses homologues.

La facilité avec laquelle la fibre à l'acéto-cellulose se saponifie, a donné lieu à une autre méthode de teinture. En effet, le traitement de la fibre avec des alcalis, permet de produire une couche superficielle d'hydrates de cellulose possédant une grande affinité pour les colorants basiques et directs. Mais la fibre perd par ce traitement³⁾ une partie de son lustre et de sa résistance à la rupture.

D'après le brevet de la *Société des Usines du Rhône*⁴⁾ on opère la désacétylation dans un bain concentré de sels minéraux additionnés d'alcalis. Soit :

Solution de chlorure de sodium 25%	8 litres
Soude caustique	5 grammes,

ou bien par adjonction de phosphates di- et tribasiques⁵⁾.

La *British Cellulose Co* règle la saponification par l'addition de sels, tels que l'acétate de soude, silicates, aluminates, borates alcalins, le chlorure et le sulfate de sodium. La B. A. S. F. arrive à des résultats excellents, en faisant la saponification en présence d'aldéhydes et d'oxyaldéhydes solubles dans l'eau⁶⁾. On peut produire la saponification partielle, par l'élévation de température. Ainsi *Dreyfus*⁷⁾ teint au bouillon avec des colorants directs, mais la fibre perd par cette méthode son lustre et se crêpe.

Le développement industriel de la teinture est dû au travail de *R. Clavel* et *T. Stanisz*⁸⁾ ainsi qu'aux brevets pris⁹⁾ par les auteurs. La teinture est effectuée dans un bain approprié avec des colorants judicieusement choisis. *Clavel* a démontré que les colorants possédant les groupes actifs, tels que les groupes amino, imino, imido, le groupe hydroxyle, les groupes nitro, nitroso, isonitroso, les groupes acyl-amino (HN—CO—R) et azo, ont une affinité pour la fibre, et sont actifs en ce sens, qu'ils permettent au colorant d'entrer en réaction chimique ou en combinaison avec l'acétate de cellulose. Au contraire les groupes acides, tel que le groupe sulfo, diminuent fortement l'affinité par la fibre. Afin d'obtenir des nuances plus foncées, *Clavel* ajoute au bain de teinture des sels, comme le chlorure de magnésium, le chlorure de zinc, le chlorure stanneux ou une grande quantité de chlorure de sodium (50%). Pour empêcher la précipitation éventuelle du colorant il y a lieu d'ajouter des colloïdes protecteurs. Comme tels peuvent servir le sulfonate de soude, la gomme et la gélatine. Les teintures obtenus de cette façon possèdent une bonne solidité à la lumière et au frottement.

¹⁾ D. R. P. 228 867 (1907).

³⁾ *Mork*, Br. fr. 416 752 (1910).

²⁾ Brit. Pat. 215 373 (1910).

⁴⁾ Br. fr. 512 649 (1919).

⁵⁾ Brit. Pat. 183 806 (1923), 192 994 (1923). *British Cellulose Co.*, Brit. Pat. 175 486 (1919), 176 034 (1920), 178 946 (1922), 195 920 (1922); *Dreyfus*, Br. fr. 557 639 (1923).

⁶⁾ Br. fr. 558 900 (1922).

⁷⁾ Brit. Pat. 196 952, 196 953, 196 954, 197 281 (1923).

⁸⁾ Rev. gén. Mat. Col. **28**, 145, 167 (1923); **29**, 94, 161, 222 (1924).

⁹⁾ Brit. Pat. 176 535 (1922), 187 964, 191 553, 194 840, 199 554, 204 179 (1923).

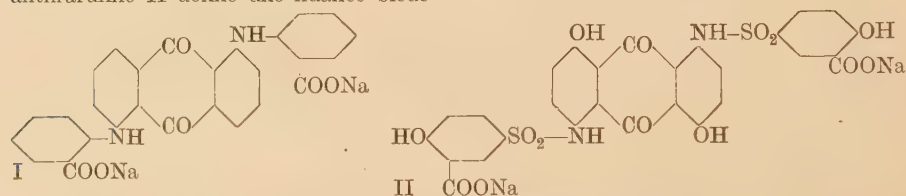
d'un bain contenant de la phénylhydrazine, du dioxytartrate de soude et de l'acide chlorhydrique. Les indophénols et les pyrazolones sont préconisés par *Brit. Cell. Co.*¹⁾ et donnent en teinture des résultats intéressants.

A la suite des recherches de *J. Buddiley*, la B. D. C.²⁾ a breveté une série de colorants contenant le groupe carboxyle, qui permettent d'obtenir des nuances variées et solides sur la soie acétylée. Des dérivés d'antraquinone et des colorants azoïques viennent se ranger dans cette classe.

Les dérivés d'antraquinone sont obtenus par condensation d'une amino-antraquinone avec le sulfochlorure de l'acide salicylique, ou à partir d'un composé halogéné et d'un acide amino-carboxylique, tel que l'acide anthranilique.

Ainsi le colorant I obtenu à partir de 1,5-dichlor-antraquinone et de l'acide anthranilique teint en rouge violacé.

Le produit de condensation du p-sulfochlorure de l'acide salicylique avec la diamino-anthrurufine II donne une nuance bleue



La remarque ultérieurement faite par *Knoll*³⁾ sur la possibilité de teindre avec des suspensions de matières colorantes insolubles a donné lieu à l'emploi des dérivés aminés de l'antraquinone. Ce sont les colorants Célatènes de la *Scot. Dyes Ltd.* préparés d'après le brevet de B. D. C.⁴⁾ qui comprennent toute une série de nuances. On prépare des suspensions très fines de ces corps en les faisant moudre dans un moulin colloïdal, afin d'obtenir une bonne désaggrégation, et on leur ajoute un agent émulsifiant soluble dans l'eau. Les teintures obtenues possèdent d'excellentes qualités.

A l'emploi d'agents émulsifiants est due la fabrication des colorants SRA (sulfo-ricinoleic acid) de la *Brit. Cel. Ltd.*⁵⁾. Le brevet comprend toute la chimie des colorants, ce qui démontre la possibilité d'application de cette méthode. La préparation en est simple. Il suffit de moudre un colorant possédant déjà de l'affinité pour la soie acétylée, dans un moulin colloïdal, en présence d'huile de ricin sulfonée et de savon en proportions variables. Les pâtes ainsi obtenues s'émulsionnent facilement dans le bain de teinture, et, fait très important, peuvent être mélangées pour l'obtention de nuances modes. Les colorants employés sont surtout des basiques, des acides et des colorants à la cuve non réduits. Ainsi le rouge algol R donne directement une bonne nuance par cette méthode de teinture.

Le brevet de *H. Frank* de la B. D. C.⁶⁾ ne correspond plus aux règles d'affinité émises par *Clavel*. Les colorants dérivants de l'acide o-sulfonique de la p-nitraniline et de l'acide 1,8-naphtylamine-sulfonique (péri-acide) ont de l'affinité pour la soie acétylée, tandis que leurs isomères contenant le groupe sulfonique dans une autre position n'en possèdent point. *Frank* donne la règle d'affinité suivante: le groupe sulfo dans un colorant azoïque placé en position ortho ou péri du groupe azoïque, n'agit pas défavorablement sur l'affinité du colorant. Ainsi le colorant préparé à partir de l'acide o-sulfonique de la p-nitraniline → *α*-naphtylamine III, possède une bien meilleure affinité que le colorant p-nitraniline → 1,4-naphtylamine sulfonée IV.

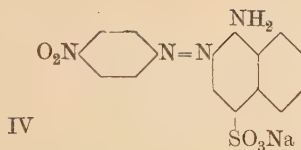
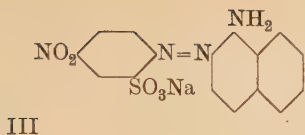
¹⁾ Brit. Pat. 220 505, 224 681, (1924).

²⁾ Brit. Pat. 201 610, 202 175, 207 711 (1923), 227 923 (1925). Br. fr. 565 552 (1923), ainsi que *Scot. Dy. Ltd.* Brit. Pat. 228 634 (1925); *Geigy* Brit. Pat. 231 897 (1925).

³⁾ Loc. Cit. ⁴⁾ Brit. Pat. 211 720 (1924).

⁵⁾ Brit. Pat. 219 349, 227 183 (1924); *G. H. Ellis*, *J. Soc. Dyers Colourists* **40**, 285 (1924).

⁶⁾ Brit. Pat. 226 948 (1925).



Les théories de teinture.

Il est intéressant de passer en revue les théories de teinture existantes, pour savoir laquelle donnerait l'explication la plus satisfaisante du phénomène de la teinture de la soie acétylée.

*Knecht*¹⁾ et *Vignon*²⁾ expliquent la teinture dans le cas de la laine comme étant un phénomène purement chimique, le colorant donnant un complexe avec les acides protéiques de la laine.

Le cas de la fibre à l'acétate de cellulose est bien différent. C'est un éther-sel parfaitement stable dans un milieu neutre et à une température ne dépassant pas 75° C. Il ne contient ni radicaux basiques ni radicaux acides capables de se combiner avec le colorant mis en sa présence et, vu la diversité des colorants employés pour sa teinture, permet de repousser la théorie de combinaison chimique.

La théorie mécanique de *Persoz*³⁾, *Justin Mueller*⁴⁾, *Crum*⁵⁾, explique la teinture par l'adhésion du colorant à la fibre, cette dernière se revêtant d'une gaine colorée. L'interprétation de *Biltz*⁶⁾, par précipitation colloïdale, rentre dans le même genre d'idées. Si c'était bien le cas, le colorant devrait se détacher très rapidement au lavage et au frottement, fait que nous ne pouvons constater. L'examen microscopique des coupes de la fibre montre que celle-ci est teinte également dans toute sa masse, de sorte qu'on ne peut parler de précipitation superficielle.

La théorie d'absorption⁷⁾ doit être écartée, car elle ne nous explique pas pour quelle raison les colorants sulfonés hautement dispersés ne teignent pas la fibre acéto-cellulosique.

Il est reconnu que par frottement la soie à l'acétate acquiert une forte charge électrique; cette constatation permet de prendre en considération la théorie de l'électrisation de contact de *Perrin*⁸⁾. Le fait qu'on teint près de 60° C. en remuant l'échevette rend possible le phénomène suivant: la fibre étant plus hautement chargée, peptiserait en quelque sorte une plus grande quantité de colorant qu'au repos et à température ordinaire.

La théorie de la *solution solide* de *Witt*⁹⁾ nous permet d'expliquer la teinture avec les suspensions de colorants. En effet, cet auteur dote

¹⁾ *Knecht*, Ch. Z. **12**, 1171 (1888); **B.** **21**, 1556 (1888), **22**, 1120 (1889).

²⁾ *Vignon*, C. r. **110**, 287, 909 (1896), **112**, 623 (1897), **143**, 590 (1906). Rev. gén. mat. color. **1909**, 185.

³⁾ *Persoz*, Traité d'impression (1846).

⁴⁾ *J. Mueller*, Z. Färb. Text.-chem. **1903**, 344.

⁵⁾ *Crum*, Proc. phil. Soc. Glasgow **1843**, 98.

⁶⁾ *Biltz*, B. **37**, 1766 (1904); **38**, 2963 (1905).

⁷⁾ *G. N. Schmidt*, Z. physikal. Ch. **15**, 56 (1894). — *Georgievicz*, M. **15**, 705 (1894); **16**, 345 (1895). — *Walker Appleyard*, Soc. **69**, 1334 (1896). — *Freundlich*, *Losev*, Z. physikal. Ch. **69**, 284 (1907). — *Lang*, Textilber. **5**, 732 (1924).

⁸⁾ *J. Perrin*, J. chim. phys. **2**, 602 (1904); **3**, 50 (1905).

⁹⁾ *O. N. Witt*, Chem. Technolog. der Gespinnstfaser p. 366; *Vieweg*, Braunschweig, Färberztg. Heft 1 (1890/91).

la fibre d'un pouvoir dissolvant spécifique pour tout ce qui est matière en solution, et considère la teinture comme une simple extraction. L'étude du phénomène de la teinture nous montre que cette théorie ne peut être appliquée ni au coton ni à la laine. Mais le cas de la soie acétylée est un cas particulier. Notre fibre est un éther-sel, et ceux-ci sont de bons solvants de corps organiques. Prenons une base et un colorant basique, les deux sont plus ou moins solubles dans le benzène et l'acétate d'éthyle. Un colorant substantif pour coton, tel que le bleu pur chloramine FF, ne se solubilise pas dans les solvants précités, mais aussi ne teint pas la fibre à l'acétate de cellulose. Comme nous le verrons plus tard, il existe une certaine analogie entre la solubilité des colorants dans les solvants organiques et leur affinité pour la fibre à l'acétate.

Les considérations théoriques de *Clavel*¹⁾ nous placent vis-à-vis d'une réaction chimique entre le colorant et la fibre. La grandeur de la molécule et de la particule jouent un rôle important et l'affinité de la fibre ne dépend que de la présence de certains groupements que l'auteur appelle actifs. Ceux-ci entrent probablement en combinaison avec la fibre pour donner un complexe stable aux diverses actions. Pour qu'il y ait teinture, le colorant doit remplir certaines conditions. Il faut qu'il possède une affinité chimique, n'ait pas une trop grande molécule et qu'il soit hautement dispersé pour pouvoir passer à travers les pores de la fibre et former une solution solide à l'intérieur de celle-ci.

Mais la dispersion des particules colorantes ne doit pas non plus être trop grande. Car dans le cas contraire, le colorant sera filtré à la surface de la fibre et ne résistera pas au lavage.

L'auteur explique²⁾ le phénomène de la teinture avec les colorants insolubles dans l'eau, de la manière suivante: „Bien que l'on considère les colorants en question comme insolubles dans l'eau, il est évident que chacun d'eux possède encore, jusqu'à un certain degré, la faculté de se dissoudre dans l'eau sous forme de dispersion moléculaire. Cette partie de colorant étant absorbée par la fibre, une nouvelle partie de colorant entrera en solution qui pénètre dans la fibre et ainsi de suite jusqu'à ce que la soie ait atteint le degré de saturation qui correspond aux conditions expérimentales. Ce degré de saturation est subordonné à l'affinité du colorant pour la fibre. Nous savons d'autre part que cette affinité est elle-même déterminée par la présence de groupes actifs, la petitesse de la molécule, et si possible l'absence de propriétés acides. Si toutes ces conditions sont remplies simultanément, on obtiendra nécessairement, avec un produit de ce genre, une teinte foncée alors même que la solubilité dans l'eau est minime“.

D'après la théorie de *Clavel*, un colorant doit remplir une telle quantités de conditions pour teindre l'acétate de cellulose qu'il est bien

¹⁾ R. *Clavel*, Rev. gén. mat. color. **28**, 146 (1923).

²⁾ R. *Clavel*, Rev. gén. mat. eol. **29**, 95 (1924).

compréhensible qu'il en existe bien peu qui puissent être employés pratiquement.

*Green*¹⁾ considère la teinture comme un simple phénomène de solubilisation et fait la remarque que presque tous les colorants qui teignent la soie acétylée sont solubles dans le benzène ou dans les autres solvants organiques, et que l'augmentation de la grandeur de la molécule tend à diminuer la solubilité du corps dans le solvant organique et par suite dans la fibre.

*J. Baddiley*²⁾ dit que pour résoudre le problème de la teinture de cette fibre, il est nécessaire de préparer des colorants solubles dans l'eau sans diminuer leur solubilité dans les solvants organiques, ce qui au cas contraire, entraînerait la perte d'affinité pour la soie à l'acétate de cellulose.

Le but de ce travail était d'élucider au point de vue expérimental et théorique, le phénomène de la teinture de la soie acétylée. Voir par des mesures quantitatives s'il y a un rapport entre l'absorption et la porosité de la fibre et jusqu'où la théorie chimique de *Clavel* peut être appliquée à cette fibre indifférente. Examiner les propriétés tinctoriales et voir si la solubilité du colorant dans les solvants organiques peut nous donner un point d'appui pour pronostiquer l'affinité des colorants pour la fibre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A) Electrolyse et signe de la charge de la soie acétylée.

Vu l'affinité de la soie acétylée pour les bases et les colorants basiques, tous des corps chargés positivement, il devient clair que la fibre doit posséder une charge négative. En effet, *Clavel* nous a montré que la présence de groupes électronégatifs dans un colorant a une grande influence sur l'affinité pour la fibre. Nous nous sommes proposé d'étudier l'action que cette charge pourrait avoir sur la teinture de la soie acétylée.

Nous avons déterminé le signe de la charge de la manière suivante. Une solution d'acétate de cellulose dans de l'acide acétique glacial fut versée dans de l'eau, en remuant énergiquement le mélange, pour obtenir une dispersion aussi fine que possible. Cette solution fut ensuite filtrée à travers un creuset de *Gooch* et électrolysée dans un tube en H pendant 2 heures avec 3 volts et 5 milli-ampères, entre deux électrodes en platine. Au bout de ce temps il se précipita à l'électrode positive une masse à aspect de gélatine avec inclusion de nombreuses bulles gazeuses, à l'électrode négative rien. Après avoir renversé le sens du courant, toute la masse alla se précipiter à l'anode. Filtré et séché dans le vide, ce corps est soluble dans de l'acétone, ce qui prouve l'identité du produit avant et après l'électrolyse.

¹⁾ *A. Green, H. Saunders, J. Soc. Dyers Colourists* **39**, 10 (1923).

²⁾ *Brit. Pat.* 202 157 (1923).

Le même phénomène se produit quand on fait l'électrolyse d'une échevette de soie acétylée. La soie se dissout lentement à l'électrode négative pour aller se précipiter au pôle positif. Cette réaction confirme encore l'idée que la fibre de la soie acétylée est un colloïde solide possédant une charge statique négative. Les essais précités ont été faits avec une fibre du commerce purifiée, qui n'est pas un complexe déterminé, mais un mélange d'acétates et de sulfo-acétates de cellulose en proportions variables, de sorte que les analyses avant et après l'électrolyse ne permettent pas de juger s'il y a eu saponification partielle des éthers-sels ou si leurs vitesses de déplacement sont d'un ordre différent. Pour identifier le produit obtenu par l'électrolyse, nous préparâmes le triacétate de cellulose par la méthode de *Ost*.

100 gr. de coton (5—7% d'humidité) bouillis avec de la soude caustique à 1° Bé et bien lavés, ont été introduits dans une solution de 100 gr. de chlorure de zinc dans 400 gr. d'acide acétique glacial. En refroidissant bien la masse on y ajoute peu à peu 400 gr. d'anhydride acétique. Toute la chaleur de réaction qu'on peut constater provient de la décomposition de l'anhydride acétique par l'eau contenue dans le coton ainsi que dans l'acide acétique glacial (4%).

On obtient de cette façon un sirop qu'on dilue encore avec de l'acide acétique glacial, et on verse le tout dans de l'eau. Le précipité obtenu est alors bien lavé, jusqu'à ce qu'il soit exempt d'acide et de zinc.

Le produit ainsi obtenu est un tri-acétate de cellulose pur. Il est soluble dans le chloroforme, mieux dans un mélange d'alcool et de chloroforme, mais insoluble dans de l'acétone. Il est parfaitement stable à l'eau bouillante ainsi qu'à des températures de 125° C. On peut l'obtenir anhydre en le pulvérisant et le laissant sécher dans un dessiccateur sur de l'acide sulfurique. Les analyses de ce complexe avant et après l'électrolyse ont été faites par la saponification acide préconisée par *Ost*.

La détermination se fait de la manière suivante: Dans une solution d'acide sulfurique à 50% en volume, on introduit une quantité pesée d'acétate de cellulose qui se dissout et se scinde. On dilue la solution et distille l'acide acétique formé à la vapeur d'eau pendant deux heures. La solution obtenue est alors titrée au moyen de potasse caustique 0,5-n. Ce procédé évite la production d'acides gras et tout l'acide acétique formé provient uniquement de l'éther-sel saponifié. Pour l'électrolyse nous avons préparé des films en laissant s'évaporer dans un cristalliseur une solution d'acétate de cellulose. L'électrolyse a été faite avec une densité et intensité de courant variables pour savoir où l'on aurait le maximum de rendement. La température a été tenue constante par un serpentín réfrigérant immergé dans le bain d'électrolyse. Les résultats obtenus furent très variables, et sont dépendants du temps et de la densité du courant. Ainsi l'électrolyse avec 72 volts et 1 amp. nous fournit une masse qui n'est plus que partiellement soluble dans le mélange alcool et chloroforme, et est probablement constituée en sa majeure partie par de l'hydrocellulose. L'électrolyse avec des densités de courant variant entre 1—0,05 amp. donne une masse fortement hydrolysée.

Avec 30 volts et 3—5 milliampères les résultats d'analyse se rapprochent des valeurs obtenues avant l'électrolyse.

Avant.	Après.		Calc.
61,87%	59,83		62,5%
60,99%	56,71	30 V.	
62,02%	58,28	3 Milliamp.	
	23,17	72 V.	
	27,81	0,1 Amp.	
	20,01	72 V.	
	18,15	0,5 Amp.	
	9,31	72 V.	
	12,23	1 Amp.	
	17,18		

On ne peut donc directement parler de l'électrolyse de la soie acétylée, mais plutôt de l'électrophorèse. Les résultats obtenus démontrent qu'il faut seulement donner le sens du courant, mais ne pas employer des densités de courant trop grandes, car il y aura dans ce cas une rapide hydrolyse de l'éther-sel.

Les essais pour augmenter la charge¹⁾ de la soie acétylée n'ont pu avoir le succès désiré, vu la rapide saponification de la fibre par les solutions alcalines.

Si la charge électrique joue un rôle important dans le phénomène de la teinture, celle-ci devrait s'effectuer plus rapidement sous l'influence d'un champ électrique. Les essais nous montrèrent que ce n'est pas le cas. Ainsi l'électrophorèse d'une suspension de base nous teinta légèrement le film suspendu à l'électrode négative. Comme la surface joue certainement un rôle dans les essais suivants, nous employâmes des échevettes suspendues aux électrodes de platine. Les résultats obtenus ne furent pas plus positifs. La présence de la base dans les deux bras de l'électrolyseur ne permet pas de tirer de conclusions certaines. Les essais se portèrent alors sur des échevettes préalablement teintées avec une base (dianisidine) et lavées. Nous suspendions une échevette teinte au pôle positif et une blanche au pôle négatif.

On électrolysait pendant 30—50 heures avec 30 volts et 10 milliampères dans une solution d'acide acétique dilué. Après quelques heures d'électrolyse, on aperçoit au pôle positif un précipité gélatineux d'éthers-sels cellulotiques provenant de l'échevette blanche. Au pôle négatif la solution est remplie de base à l'état colloïdal et en flocons qui se sont déposés sur l'échevette et l'ont teinte. Mais la vitesse de la teinture n'est pas plus grande que dans un bain froid ordinaire. Un autre facteur doit donc jouer le rôle important.

Cette expérience nous permet de constater que l'acétate de cellulose n'est hydrolysé que dans sa marche d'un pôle à l'autre, car l'éche-

¹⁾ J. Larguier des Bancelis, C. r. **149**, 316 (1909).

vette suspendue à la cathode reste soluble dans de l'acétone et ne se laisse pas teindre avec des colorants directs, ce qui montre l'absence de l'hydrocellulose.

B) Observations microscopiques et la teinture sèche.

La possibilité de teindre la soie acétylée avec des suspensions de bases, permet d'observer le processus de teinture au microscope, sans avoir recours à des méthodes ultramicroscopiques. Des agrandissements de 200 fois environ sont tout à fait suffisants si l'on travaille de la manière suivante.

On met sur le porte-objet quelques fibres de la soie à l'acétate, préalablement mouillées, et on y ajoute une goutte d'une suspension de colorant. Nous conseillons l'emploi des colorants Célatènes, préparés d'après le brevet anglais 211,720 détenu par la *B. D. C.* et la *Scottish Dyes Ltd.* Ce sont des dérivés d'antraquinone qui comportent toute une série de nuances.

Ainsi l' α -amino-anthraquinone	teint en jaune
l' α -méthylamino-anthraquinone	teint en rouge
la 1,4-diamino-anthraquinone	teint en violet
la 1,5-diamino-anthraquinone	teint en rouge
la diamino-anthrurufine	teint en bleu
la 1,4-amino-oxy-anthraquinone	teint en orange.

Ces colorants ne sont pas solubles dans l'eau et sont vendus comme pâtes dans du sulforicinate de soude, dans un hydrocarbure liquide ou dans de l'alcool. Pour la teinture on ajoute de l'eau et mélange bien pour obtenir une dispersion aussi bonne que possible.

L'examen microscopique nous permet de faire les observations suivantes. Quand on ajoute une goutte de cette suspension à la préparation microscopique contenant de la soie acétylée, on remarque que les petits cristaux se précipitent à la surface de la fibre et y restent fixés. Il y a même lieu de voir une certaine cristallisation, mais ce n'est pas encore la teinture, car la fibre reste parfaitement incolore.

Si l'on abandonne cette préparation microscopique à elle-même et si on l'examine de nouveau 15 jours après, on constate que la fibre est teinte et qu'une zone plus foncée se trouve à l'endroit où le cristal adhère à la fibre. On constate que la fibre solubilise lentement le cristal. Si ce phénomène se produit déjà à température ordinaire, l'élévation de celle-ci devrait l'accélérer.

Nous avons reproduit sous le microscope la même expérience en nous servant d'une plaque chauffante placée sur le porte-objet. Nous avons employé une plaque *Leitz*, à chauffage électrique, de sorte qu'avec un rhéostat on peut facilement régler la température. Après avoir produit la cristallisation du colorant sur la fibre, nous avons lentement chauffé la préparation à 60° C. en remplaçant l'eau qui s'évaporerait. A cette température on voit la fibre dissoudre lentement le cristal et se teindre. L'examen superficiel de la fibre teinte ne permet pas de constater une différence d'avec les teintures obtenues dans un bain normal.

Teinture avec 1,4-amino-oxy-anthraquinone.



Fig. 1) 30 sec. après avoir ajouté la suspension. Aggrandissement 281 à l'oculaire.



Fig. 2) La même 3 minutes après.



Fig. 3) La même un quart d'heure à 60° C. Aggrandissement 281.



Fig. 4) La même après 30 minutes à 60° C. Aggrandissement 281.

Il faut remarquer la grande différence de la réfringence de la fibre entre les prises 1 et 4. Dans la prise 4, la fibre est complètement teinte, et cela dans toute sa masse. On constate que les bords sont plus foncés, mais cela provient de ce que la section de la fibre n'est pas circulaire, mais se présente plutôt sous forme d'un haltère plus épais au milieu.

Si le phénomène de la teinture de la soie à l'acétate de cellulose est une simple solubilisation du colorant par la fibre, le même phénomène devrait se produire sans la présence d'eau.

Les essais dans cette direction nous donnèrent des résultats positifs. La méthode de travail est la suivante :

Dans de la base dianisidine, finement pulvérisée dans un moulin à billes, nous avons placé une échevette de soie à l'acétate. Le tout fut mis dans un thermostat électrique réglé à 60° C. et abandonné à lui-même. Après 15 jours nous retirâmes l'échevette qui était teinte en brun foncé. Cette nuance provient de l'oxydation de la base avec formation d'un complexe semblable au noir d'aniline. La nuance est très solide au lavage et peut être aussi partiellement diazotée pour donner une nuance brun-rouge par copulation avec de l'acide β -oxynaphthoïque. La teinture effectuée par cette méthode avec l' α -amino-anthraquinone, la 1,2-méthylamino- et la 1,4-amino-oxy-anthraquinone donne des nuances très brillantes et plus foncées que celles obtenues dans un bain normal. On peut aussi employer les colorants au chrome (Grenat omega au chrome [S]), les colorants acides (Ponceau acide, Rocceline) et des colorants à la cuve non réduits (Rouge algol), pour obtenir des teintures foncées et plus ou moins solides sur la soie acétylée. Dans le cas des colorants solubles dans l'eau, on obtient généralement une nuance plus foncée que d'habitude, mais celle-ci se laisse dégrader par le lavage, pour arriver à une nuance finale, qui correspond à la saturation de la fibre.

La température joue dans cette expérience un rôle très important. Ainsi la teinture avec l' α -amino-anthraquinone obtenue après 15 jours

à 60° C. est équivalente en force à celle obtenue après 4 jours à 73° C. Le cas des bases comme la dianisidine, la benzidine est aussi intéressant. Ainsi après 15 jours à 73° C. la fibre s'est tellement saturée de base qu'elle devient friable. La réaction peut donc être considérée comme étant réversible, c'est-à-dire que c'est la base qui dissout l'acétate de cellulose. Le cas de l'aniline le démontre clairement.

Si l'on remplace l'élévation de la température par une forte pression, on arrive aussi à obtenir la teinture.

Pour faire les essais de teinture à sec, il est nécessaire de prendre certaines précautions. Il faut éviter l'humidité contenue tant dans la fibre que dans le colorant. Ainsi avant de mélanger les deux, il est bon de les laisser 2—3 heures dans le thermostat, à la température qu'on a choisie pour l'expérience. Il faut aussi nettoyer la fibre de la soie acétylée, car souvent celle-ci est paraffinée superficiellement pour faciliter le tissage, et contient des huiles plastifiants qui pourraient dissoudre le colorant et fausser le résultat de l'observation. Pour le nettoyage de la soie nous procédions comme suit. La soie était traitée dans un Soxhlet pendant 4 heures au benzène et ensuite 2 heures à l'éther. Nous avons aussi employé la méthode de nettoyage préconisée par *Clavel*¹⁾, soit:

- 1^{er} bain eau permutite
savon liquide (1:4) 5 cm³ p/L.
ammoniaque (à 15%) 2 cm³ p/L.
température 55° C.
durée 20 min.
- 2^{me} bain lavage à l'eau douce jusqu'à élimination complète du savon
température 15° C.
- 3^{me} bain eau dure
acide chlorhydrique (20° Bé) 2 cm³ p/L.
température 15° C.
durée 20 min.
- 4^{me} bain lavage à l'eau dure jusqu'à complète élimination d'acide.

Les résultats obtenus avec des fibres traitées des deux manières sont équivalents et il y a tout lieu de croire que la teinture de la soie acétylée est un simple phénomène de solubilisation du colorant par la fibre, que l'eau y joue un rôle favorable, sans toutefois être indispensable à la teinture.

Il y a dans ce cas formation d'une solution solide semblable à un système alcool-acétate d'éthyle et non à un mélange isomorphe étudié par *van 't Hoff*²⁾.

Ce qui précède permet de prendre en considération la *théorie de Witt*, pour expliquer le phénomène de la teinture de la soie à l'acétate de cellulose. (A suivre dans un prochain fascicule.)

¹⁾ *Clavel, Lindenmeyer S. A.*, Prescriptions pour la teinture des soies acétates (1923).

²⁾ *Lehmann*, Molekularphysik, Bd. 1 et 2, Leipzig 1888. — *Retgers*, Z. physikal. Ch. 5, 461 (1890). — *Van't Hoff*, Z. physikal. Ch. 5, 322 (1890). — *Spring*, Bl. [3] 46, 299 (1886). — *W. Nernst*, Theoretische Chemie, F. Enke, Stuttgart 1923.

Le phénomène de la teinture de la soie à l'acétate de cellulose II

C. DES COLORANTS ET DES MÉTHODES DE DOSAGE.

Pour pouvoir obtenir des résultats absolus sur la montée des colorants, il est indispensable de les avoir d'une grande pureté. Les méthodes que nous avons employées pour la purification des colorants sont les suivantes.

Les colorants directs pour coton ont été dialysés 15 jours dans l'eau courante et ensuite 15 jours dans de l'eau distillée. Dans ce but nous avons construit un appareil à circuit permanent, qui nous a donné de très bons résultats.

- A = distillateur
B = calorifuge
C = dialyseur en parchemin
D = bain à eau dist.
E = tube de retour

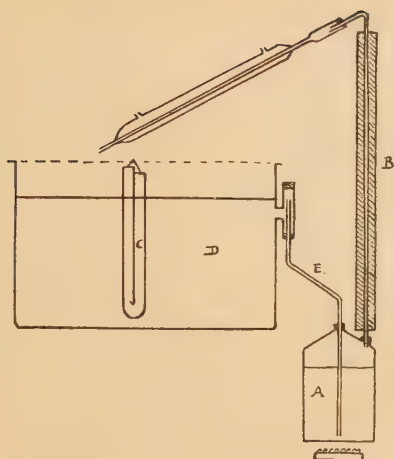


Fig. 1

Après les 4 semaines de dialyse, on évaporait le contenu du tube en parchemin, et extrayait le résidu dans un *Soxhlet* avec un solvant organique approprié. Les corps ainsi obtenus étaient les acides libres des colorants, pour les essais de teinture on ajoutait à la solution ou suspension aqueuse une quantité calculée de carbonate de sodium et maintenait le tout au bouillon pendant une demi-heure, pour permettre la salification totale de l'acide libre.

Les colorants acides et au chrome ont été préparés purs, par la précipitation de leur acide libre généralement peu soluble, cristallisation et extraction de celui-ci, les colorants basiques par préparation et purification de leur base, les dérivés de la galloxyaniline en nous servant des données de *Bodmer*¹⁾.

Les colorants employés furent mis à notre disposition par la *Fabrique de produits chimiques Sandoz*, que nous nous permettons de remercier ici. Nous avons choisi des colorants de classes tout à fait différentes pour pouvoir si possible généraliser les résultats.

Pour la détermination quantitative de la montée des colorants nous avons choisi la méthode colorimétrique, car elle peut être employée pour le dosage des colorants de classes tout à fait différentes, et donne une erreur absolue constante. L'appareil employé pour le dosage était le colorimètre de *Burker*, construit par *C. Leitz* à Wetzlar, qui est d'une grande précision et donne des résultats aussi justes que la titration des colorants soit par la méthode au chlorure de titane, soit par la méthode à l'hydrosulfite.

Pour déterminer la quantité du colorant absorbée par la fibre, on dosait colorimétriquement les concentrations initiale et finale du bain. Cette méthode ne donne pas toujours des résultats justes car on

¹⁾ *E. Bodmer*, Diss. Zurich, 1908.

élimine à priori le colorant précipité à la surface de la fibre et le considère comme étant dissous par la soie acétylée. Nous aurons l'occasion de voir plus tard les erreurs que cette méthode peut entraîner.

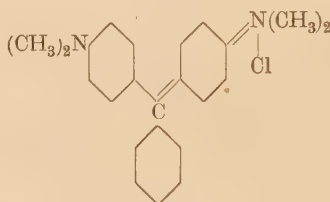
La détermination du coefficient de partage a aussi été faite colorimétriquement. Il est toutefois nécessaire de comparer les solutions strictement saturées par le solvant organique employé. Car autrement la différence de réfraction de la solution peut entraîner des erreurs notables.

Vitesse de montée du colorant.

Nous avons choisi comme exemple, un colorant possédant une bonne affinité pour la soie à l'acétate de cellulose.

Vert malachite.

Schulz-Jul. 495
P. M. 364,79.



Les abréviations suivantes ont été choisies pour l'interprétation des mesures.

Ci = concentration initiale

Cf = concentration finale

x = colorant absorbé

a = poids de la fibre

$\frac{x}{a}$
Cf = K, constante de partage.

Ci = 0,1685 gr./l. Temp. 17° C a = 2,26 gr. Volume de la flotte = 100 cm³

t (minutes)	Ci	x	$\frac{x}{a}$
0	16,85	—	—
12	14,938	1,912	0,846
27	13,502	3,348	1,48
45	13,373	3,477	1,50
70	12,843	4,007	1,77
105	12,575	4,275	1,89
118	12,463	4,387	1,94
283	11,866	4,984	2,20
516	10,942	5,908	2,61
1363	10,768	6,082	2,69
1520	10,767	0,083	2,69



Fig. 2.

La courbe montre qu'il s'agit d'une solubilisation de colorant, car en cas d'absorption, la courbe aurait une allure bien différente. On constate qu'après un certain temps, $\frac{x}{a}$ devient constant. C'est le moment de la saturation de la fibre. En élevant la température, on augmente aussi la vitesse de montée du colorant.

Flotte 100 cm³. Temp. 55° C. Après une heure.

Ci	Cf	x	a	$\frac{x}{a}$
20,87	11,86	9,01	2,463	3,71
20,87	14,76	6,12	1,648	3,72
20,87	13,55	7,32	2,007	3,65
10,43	5,02	5,42	1,952	2,76
10,43	4,62	5,83	2,140	2,74
après 4 heures à 55° C				
20,87	10,44	10,43	2,463	4,28
20,87	13,27	7,60	1,648	4,60
20,87	12,23	8,64	2,007	4,30
10,43	3,92	6,51	1,952	3,33
10,43	3,70	6,74	2,140	3,35

D. LA MONTÉE DES COLORANTS ET LE COEFFICIENT DE PARTAGE.

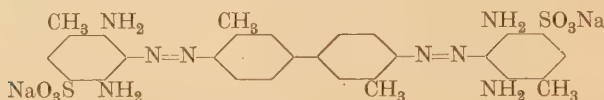
Colorants directs.

Les colorants choisis ne teignent pas la soie à l'acétate, mais donnent un exemple probant de la précipitation superficielle, qui amène des erreurs dans le dosage quantitatif. Les mesures ont été faites de la manière suivante. On teignait à 65° C dans un bain exempt d'électrolytes et parfaitement neutre pendant 2 heures en remuant de temps en temps. L'échevette retirée, le contenu du bain était titré et le colorant calculé par la différence des concentrations. L'échevette était lavée dans de l'eau courante jusqu'à ce qu'elle ne perde plus, séchée et dissoute dans de l'acétone. La quantité de colorant contenue dans la solution acétonique filtrée, fut dosée colorimétriquement. Il est très important de préparer la solution étalon exactement par la même

méthode, car autrement on obtient une différence de nuance, ce qui gêne la détermination colorimétrique. Etant donné la très faible concentration on n'arrive qu'à des résultats très approchés.

Le coefficient de partage était déterminé en prenant 20 cm³ de la solution de colorant et 20 cm³ d'acétate d'éthyle bien neutre. On secoue bien le mélange et laisse reposer 2 heures avant de doser la solution aqueuse. Celle-ci est saturée d'acétate d'éthyle. La solution étalon doit l'être aussi, autrement les nuances ne correspondent plus et donnent des erreurs dans le dosage.

Orangé toluylène R. Schulz-Jul. 362. Col. Ind. 446.



Flotte 100 cm³. a = 2 gr. Temp. = 65° C. Durée 2 heures.

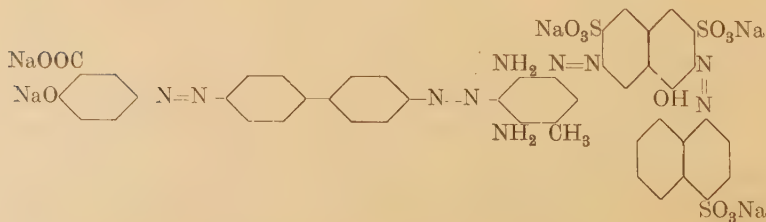
Ci	Cf	x I	Sol. acétone II	K
131,7	128,6	13,1	0,6	0,000457
98,7	88,0	10,7	0,2	
79,0	68,7	9,3	0,3	0,000379
65,8	58,4	7,4	—	
32,9	32,0	0,9	—	

La solution acétonique est si faiblement colorée, qu'il devient impossible d'obtenir des résultats certains. K serait très approché et ne se rapporterait qu'à la quantité de colorant véritablement dissous par la fibre.

Coefficient de partage.

Ci	Cf	x I II	K
131,7	125,9	5,8	0,00463
98,7	94,3	4,4	449
65,8	62,7	3,1	493
32,9	31,7	1,2	378

Brun trisulfone B. Schulz-Jul. 449. Col. Ind. 561.



Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2,00 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

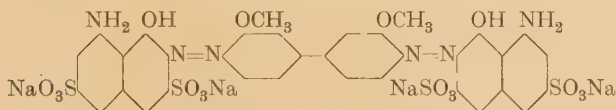
Ci	Cf	xI	Sol. acétone II	K
102,7	81,4	21,3	1,9	0,00185
77,0	58,4	18,6	1,1	141
61,5	48,4	13,1	0,6	99
51,3	38,6	12,7		
25,7	17,3	8,4		

La solution acétonique est trop faible pour qu'il soit possible de déterminer la concentration à forte dilution.

Coefficient de partage.

Ci	Cf	xIII	K
102,7	95,4	7,3	0,00765
77,0	71,1	5,9	831
51,3	47,2	4,1	872
25,7	23,8	1,9	798

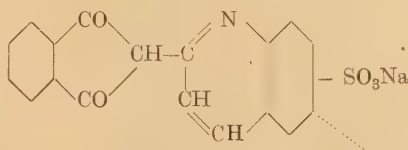
Bleu pur chloramine FF. Schulz-Jul. 424.



Ce colorant donne le même résultat, mais la teinture finale est si faible, qu'il devient impossible de déterminer la teneur en colorant, de la solution acétonique.

Colorants acides.

Jaune de quinoléine. Schulz-Jul. 613. Mélange du mono- et du di-sulfonate.



Teinture en bain neutre. Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 1 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	xI	K
45,7	39,74	5,96	0,151
34,28	29,43	4,85	165
27,42	25,28	2,14	0847
22,85	20,87	1,98	0948
11,43	10,26	0,80	0779

Coefficient de partage.

Ci	Cf	x II	K
39,2	26,9	12,3	0,314
29,4	20,0	9,4	319
19,6	11,9	7,7	389
9,8	7,27	2,53	258

Jaune azo G. Schulz-Jul. 141.

C'est un mélange de divers isomères et teint la soie en un jaune brillant.

Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 1 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

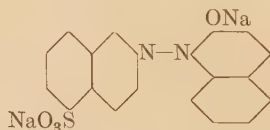
Ci	Cf	x I	K
50,58	41,32	9,26	0,220
37,94	34,92	3,02	0865
30,34	29,02	1,32	0455
25,29	24,78	0,51	0206

Coefficient de partage.

Ci	Cf	x II	K
41,27	29,13	21,14	0,511
30,96	15,54	15,42	498
20,64	11,75	8,89	432
10,32	7,04	3,28	318

La Citronine 0 donne à peu près la même courbe. Il est intéressant de constater la manière dont se comportent les dérivés nitrés vis-à-vis de la soie à l'acétate et des autres solvants organiques.

Ponceau acide. Schulz-Jul. 175.



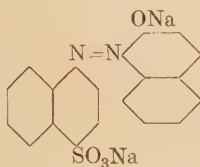
Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 1 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	x I	K
50,85	45,62	5,23	0,114
38,15	33,26	4,98	145
30,52	26,50	4,02	152
25,43	22,01	3,42	155
12,72	11,46	1,26	110

Coefficient de partage.

Ci	Cf	x II	K
50,0	22,3	27,7	0,554
37,5	15,7	21,8	582
25,0	12,3	12,7	508
12,5	5,95	6,55	524

Rocceline. Schulz-Jul. 161.



Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 1 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

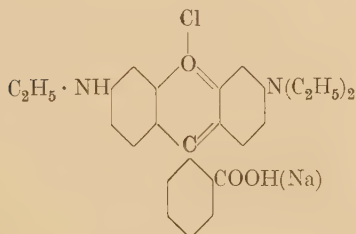
Ci	Cf	x I	K
56,30	49,44	6,86	0,138
42,23	37,11	5,12	138
33,98	29,66	4,32	146
28,15	24,53	3,62	148
14,08	12,31	1,77	144

Coefficient de partage.

Ci	Cf	x II	K
50,0	38,1	11,9	0,238
37,5	29,4	8,1	216
25,0	18,1	6,9	276
12,5	8,84	3,66	284

Colorants basiques.

Rhodamine G. Schulz-Jul. 572.



Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

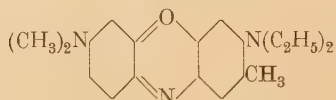
Ci	Cf	xI	$\frac{x}{a}$	K
47,93	40,46	7,47	3,74	0,0926
28,76	24,57	4,19	2,09	845
23,97	20,06	3,81	1,96	903
11,98	9,78	2,20	1,10	1125

Coefficient de partage.

Ci	Cf	xIII	K
47,93	12,27	35,66	2,91
35,95	8,40	27,55	3,27
23,97	5,03	18,94	3,77
11,98	2,44	9,54	3,91

Bleu de Capri. Schulz-Jul. 620.

Cl



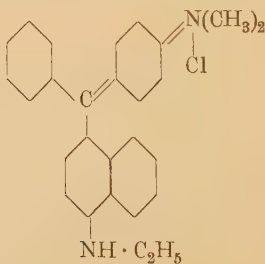
Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	xI	$\frac{x}{a}$	K
37,35	28,30	9,05	4,53	0,160
28,02	21,72	6,30	3,15	145
22,31	16,98	5,33	2,67	158
18,68	14,48	4,20	2,10	145
9,34	6,92	2,42	1,21	175

Coefficient de partage.

Ci	Cf	xII	K
37,35	28,30	9,05	0,242
28,02	21,72	7,30	0,261
18,68	14,83	3,85	205
9,34	7,07	2,27	244

Bleu victoria nouveau B. Schulz-Jul. 558.



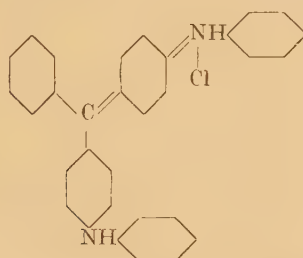
Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	xI	$\frac{x}{a}$	K
50,0	23,81	26,19	13,09	0,550
37,5	17,73	19,77	9,88	557
30,0	13,74	16,26	8,13	592
25,0	11,38	13,62	6,81	508
12,5	5,62	6,88	3,44	613

Coefficient de partage.

Ci	Cf	xII	K
50,0	14,87	35,13	0,698
37,5	12,02	25,48	677
25,0	10,50	14,50	579
12,5	5,43	7,07	567

Bleu de Nuit. Schulz-Jul. 521.



Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée de teinture 2 heures.

Ci	Cf	xI	$\frac{x}{a}$	K
50,0	32,05	17,95	8,98	0,276
37,5	23,81	13,69	6,35	267
30,0	19,38	10,62	5,31	274
12,5	7,48	5,02	2,51	335

Coefficient de partage.

Ci	Cf	xII	K
50,0	17,86	32,14	1,80
37,5	12,75	24,75	1,95
25,0	8,39	16,61	1,98
12,5	4,34	8,16	1,88

Vert malachite. Schulz-Jul. 495.

Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

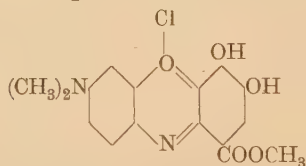
Ci	Cf	xI	$\frac{x}{a}$	K
48,32	36,77	11,55	5,78	0,157
36,24	26,55	9,69	4,85	183
28,99	21,96	7,03	3,52	160
24,16	17,38	6,78	3,39	195
12,08	8,05	3,44	1,72	179

Coefficient de partage.

Ci	Cf	xII	K
48,32	27,46	20,86	0,761
36,34	19,33	16,91	874
24,16	14,08	10,08	717
12,08	7,41	4,67	631

Dérivés de la galloxyaniline.

Prune pur. Schulz-Jul. 636.



Pour le dosage il faut ajouter de l'acide chlorhydrique et déterminer la concentration de la solution rouge. Sans cela il y a des erreurs trop grandes.

Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	xI	$\frac{x}{a}$	K
100,0	69,6	30,4	15,2	0,219
75,0	47,2	27,8	13,9	277
60,0	41,0	19,0	9,5	232
50,0	33,8	16,2	8,1	240
25,9	16,2	8,2	4,1	253

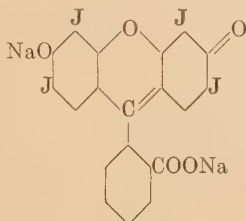
Coefficient de partage.

Ci	Cf	xII	K
75,0	20,3	54,7	2,70
50,0	15,1	34,9	2,31
25,0	7,03	18,0	2,57
12,5	3,4	9,1	2,67

Les phtaléines.

Le cas des phtaléines halogénées est intéressant, car il nous donne encore une preuve de la précipitation du colorant à la surface de la fibre. En effet quand on dose le bain après la teinture, on remarque que la concentration de celui-ci est sensiblement diminuée et pourtant la nuance obtenue est extrêmement faible.

Erythrosine A. Col. Index. 773.



Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée de la teinture 2 heures.

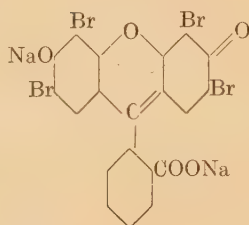
Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K	sol. acétone
105,3	91,5	13,8	6,9	0,00755	0,3
79,0	68,0	11,0	5,5	807	0,3
63,2	56,2	7,0	3,5	623	0,1!
52,7	47,5	5,2	2,6	545	—
26,3	24,9	1,4	0,7	283	—

Le même phénomène peut être aussi constaté avec l'éosine S, éosine 1, phloxine BA, Rose bengale double etc.

Nous allons maintenant prendre quelques cas spéciaux qui ne peuvent guère être expliqués par la théorie de *Clavel*, mais que la théorie de *Witt* résout facilement. Nous avons remarqué que souvent l'acide libre teint bien mieux que le sel du même complexe. Il est bien connu que les acides organiques sont solubles dans les solvants organiques et cela à bien plus haut degré que leurs sels sodiques par exemple. Avec la diminution de la solubilité dans l'eau nous pouvons constater dans certains cas une augmentation de l'affinité pour la fibre.

Comme exemple probant nous allons prendre la classe des phtaléines, citée en dernier lieu. Cette série de colorants nous fournit des exemples à la fois intéressants pour la pratique et pour la théorie. Nous prendrons la série: l'Eosine I jaunâtre (sel de sodium), son acide libre et son éther-sel éthylique, soit la Primerose à l'alcool. Les deux derniers complexes ne sont plus que difficilement solubles dans l'eau, il sera donc inutile de vouloir déterminer leur coefficient de partage avec l'acétate d'éthyle. Nous baserons nos observations seulement sur les résultats de la montée du colorant et la force de la nuance obtenue.

Eosine I jaunâtre, sel de sodium. Col. Index. 768.



Pour les trois colorants : flotte 100 cm³, poids de la fibre 2 gr. Température du bain 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K
106,7	98,0	8,7	4,4	0,00450
80,1	73,3	6,7	3,4	465
64,1	58,6	5,5	2,8	477
26,7	24,6	2,1	1,2	488
				R = 0,00470

Eosine I jaunâtre, acide libre.

Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K
50,	17,61	32,39	16,19	0,919
37,5	9,92	27,58	13,79	1,380
25,0	6,94	18,06	9,03	1,300
12,5	3,68	8,82	4,41	1,190
				R = 1,20

Primerose à l'alcool, éther éthylique de l'éosine I jaunâtre. Col. Index 770.

Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K
100,0	16,0	84,0	42,0	2,62
75,0	12,6	62,4	31,2	2,47
60,0	11,4	48,6	24,3	2,13
25,0	4,0	21,0	10,5	2,52
				R = 2,44

Le même phénomène se présente dans le cas de la rose bengale double, soit une tétra-iodo-tétra-chloro-phthaléine au poids moléculaire double de l'éosine I. Sans rentrer en considérations stéréochimiques, nous pouvons constater que ces complexes au poids moléculaire très élevé possèdent une très grande molécule et pourtant permettent d'obtenir une bonne teinture de la soie à l'acétate.

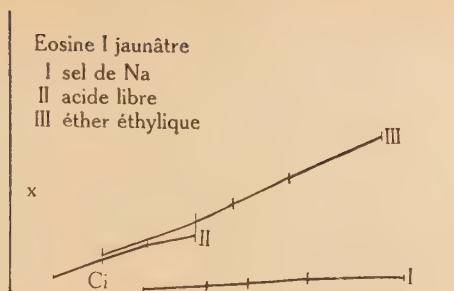


Fig. 3.

Considérons maintenant le cas des acides libres de l'orangé toluyllène et du brun trisulfone G. Les teintures obtenues sont plus fortes qu'avec les sels des dits complexes, mais ne peuvent avoir qu'un intérêt théorique, car nous avons spécialement choisi des colorants qui n'ont aucune affinité pour la soie à l'acétate de cellulose.

Orangé toluyllène, acide libre.

Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K
38,8	23,4	15,4	7,7	0,335
29,1	18,8	10,3	5,2	276
19,4	11,1	8,1	4,1	369
9,7	6,5	3,2	1,6	246

Brun trisulfone B, acide libre.

Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée de la teinture 2 heures.

Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K
54,6	36,2	18,4	9,2	0,254
40,0	26,3	13,7	6,9	262
27,3	17,4	9,9	4,9	282
13,7	9,4	4,3	2,2	234

Les colorants acides nous donnent aussi des exemples de ce genre.

Ponceau acide, acide libre.

Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K
50,0	34,6	15,4	7,7	0,223
37,5	23,8	13,7	6,9	289
25,0	16,2	8,8	4,4	271
12,5	8,4	4,1	2,2	262

En se basant sur ces expériences on peut proposer une nouvelle méthode de teinture. On teint à l'acide libre d'un colorant direct ou acide et passe l'échevette par un bain de bicarbonate de soude. La couleur est de cette manière développée sur la fibre. La solidité de la teinture au lavage laisse, il est vrai, beaucoup à désirer, mais on obtient des nuances bien plus foncées.

E. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LA TEINTURE AVEC DES COLORANTS SOLUBLES DANS L'EAU.

La teinture de la soie acétylée, avec des colorants solubles dans l'eau, est un phénomène très complexe. A côté de la solubilisation du colorant par la fibre, il y a encore le phénomène de la précipitation superficielle. Nous avons ainsi remarqué, que la concentration finale du bain ne correspond pas à la force de la nuance obtenue. On peut interpréter ce fait de plusieurs manières. *Clavel* parle de la filtration du colorant à la surface pour cause de sa haute dispersion. Dans le cas des colorants directs, nous nous trouvons en présence de colloïdes, qui ne dialysent pas, de sorte qu'une fois dans la fibre ils n'en sortiraient plus. Ceci est prouvé par l'obtention de nuances plus foncées par teinture sèche, c'est-à-dire par saturation de la fibre dans un système fibre-colorant. Dans le système eau-fibre-colorant, l'équilibre sera déplacé vers l'eau, où le colorant est bien mieux soluble. L'interprétation par la sursaturation de la fibre par le colorant dans le bain aqueux, ne correspond pas non plus aux coefficients de partage eau-solvant organique. Nous croyons donc que l'explication la plus plausible serait celle, d'une précipitation superficielle en fonction de la tension de surface.

En effet, la surface de la fibre est très considérable. Ainsi 1 gr de fibre comprend 297 fils de 16 fibrilles, de 730 mm de longueur et de 0,037 mm environ de section. D'où la surface d'un gramme de fibre serait de 24,28 dm². Pour tous nos essais nous avons employé de l'acétate de cellulose marque „Celanèse“, de 120 deniers, fabriquée par la *British Cellulose and Manufacturing Co. Ltd.*

Nous croyons que la concentration en colorant, aux abords immédiats de la fibre est plus forte que dans le reste du bain. Les particules proches de la fibre doivent adhérer avec une certaine force à celle-ci, car elles ne se détachent pas complètement quand on sort l'échevette du bain. On peut donner l'explication assez plausible du phénomène par la théorie de *Langmuir*¹⁾. Dans notre cas, le colorant serait fixé à la fibre au moyen de ses groupes organiques, amines et hydroxyles. Il y aura solubilisation partielle de la molécule, mais cela seulement à la surface de la fibre, donc une combinaison pas assez stable au lavage.

Le rôle que joue le groupe sulfonique dans la teinture de la soie acétylée est très important. *Clavel* explique le phénomène par l'acidité

¹⁾ *Langmuir*. Am. Soc. **37**, 417 (1915); **38**, 1145, 2221 (1916); **39**, 1848 (1917).

du colorant sulfoné et l'acidité de la fibre même. Deux acides ne peuvent se combiner, donc pas de teinture. Nous croyons que l'affinité chimique n'est pas un facteur important, nous donnerons au phénomène l'explication suivante. Le groupe sulfonique augmente la solubilité du colorant dans l'eau et c'est de cette manière qu'il diminue le pouvoir de solubilisation dans le solvant organique et par suite dans notre fibre. Mais quand l'acide libre est peu soluble, on arrive à obtenir une teinture de beaucoup plus forte qu'avec le colorant salifié.

Le cas du groupe carboxylique montre aussi que la teinture n'est pas une fonction d'affinité chimique. L'exemple des phtaléines halogénées le montre clairement. Il est aussi très intéressant chez les colorants à mordant et comme nous le verrons plus tard parmi les dérivés d'anthraquinone. Quoiqu'étant un groupement acide, il doit être considéré comme augmentant l'affinité pour la fibre, fait absolument contraire à la théorie de *Clavel*.

Les mesures quantitatives montrent qu'il y a une grande analogie entre le coefficient de partage et la montée du colorant. Il est vrai que souvent on ne peut guère parler d'une constante de partage, cela provient probablement du fait que la dispersion du colorant n'est pas la même dans les deux solvants. La loi de *Henry* ne donnant pas de résultat satisfaisant, il faut dans certains cas prendre en considération les lois de *Nernst*¹⁾ et de *Guldberg* et *Waage*. Nous avons choisi l'acétate d'éthyle à cause de son analogie avec la fibre, qui est aussi un acétate d'alcool supérieur. Le coefficient de partage du colorant dans un système eau-acétate d'éthyle permet de juger immédiatement de l'affinité que le colorant aura pour la fibre. Ce coefficient est toujours supérieur à celui obtenu pour la fibre.

La grandeur de la particule ne joue pas le rôle important que *Clavel* lui donne, car il n'y a pas de phénomène d'absorption. La systématique des solutions de colorants établie par *Freundlich*²⁾ montre que la teinture peut être obtenue avec les trois groupes. L'auramine donne une vraie solution, la fuchsine une solution semi-colloïdale, et le bleu de Nuit une solution colloïdale. Pourtant on constate que les trois teignent la fibre. Il faut se rappeler aussi que la fibre n'est pas perméable à l'eau, elle le serait donc encore moins à un colloïde. La teinture sèche ne pourrait être possible si la particule devait être petite pour pouvoir teindre la fibre.

Pour qu'il y ait teinture le colorant doit adhérer à la fibre et être dissout par celle-ci, pour pouvoir ensuite diffuser à l'intérieur. Une teinture inégale obtenue avec une suspension peut être égalisée si on met la fibre dans un thermostat et l'y laisse séjourner un certain temps. Dans l'impression ce phénomène de diffusion joue un rôle très im-

¹⁾ *Nernst*, Z. physikal. Ch. **8**, 110 (1891). *Hendrixon*, Z. anorg. Ch. **13**, 73 (1897).

²⁾ *Freundlich-Neumann*, Koll. Z. **3**, 80 (1908).

portant, car si le vaporisage se fait trop longtemps, il y a coulage du colorant.

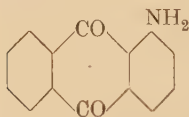
F. TEINTURE AVEC LES COLORANTS INSOLUBLES DANS L'EAU.

Les essais se sont portés surtout sur les dérivés d'anthraquinone, qui ont acquis ces derniers temps une grande importance industrielle. *Knoevenagel* a déjà mentionné qu'il est possible de teindre avec une suspension de colorant dans l'eau. Par quel moyen le phénomène se produit est une question à résoudre. *Clavel* explique le fait de la manière suivante. Quoique le colorant soit pratiquement insoluble dans l'eau, il y en a quand même une certaine partie qui se trouve à l'état de dispersion moléculaire. C'est cette partie qui sera absorbée par la fibre et ainsi de suite. La théorie est très plausible mais ne s'accorde pas avec la vitesse de teinture, qui devrait être dans ce cas très lente. L'expérience suivante démontre, que cette infime partie de colorant en solution ne joue pas de rôle important dans la teinture. Nous avons placé de la 1-méthyl-2-amino-anthraquinone dans un cône en papier filtre (*Schleicher & Schüll* 569) et introduit le tout dans un récipient contenant de l'eau ainsi que la fibre placée au fond. Après 48 heures à température ordinaire on ne constate aucune teinture. Si la solution moléculaire jouait le rôle prépondérant, notre fibre devrait être teinte; quand la fibre arrive en contact avec le papier filtre, il y a lentement teinture par diffusion, mais si l'on met la suspension du colorant dans l'eau, une teinte foncée est obtenue au bout d'une heure. Donc pour la teinture de la soie acétylée, il faut que les cristaux du colorant adhèrent à la fibre. Plus la suspension sera fine, plus rapide sera la solubilisation de celle-ci.

L'affinité du colorant dans ce cas est très difficile à prédire. Le coefficient de partage ne pouvant être utilisé, la solubilité seule du corps ne donne pas de preuve certaine.

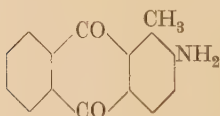
La série des corps suivants nous a donné des résultats intéressants au point de vue de l'affinité du colorant pour la fibre.

α -amino-anthraquinone



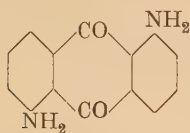
teint	rouge-
bien	orange

1-méthyl-2-amino-anthraquinone



teint	
bien	orange

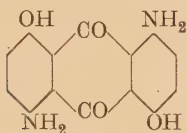
1,5-diamino-anthraquinone



teint
bien

violet-
rouge

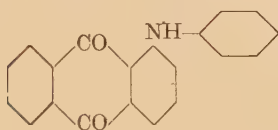
diamino-anthrarufine



teint
bien

bleu
violacé

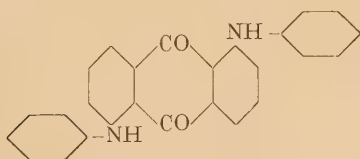
α -anilido-anthraquinone



teint
mal

rose

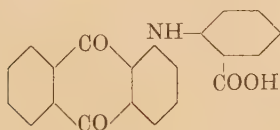
1,5-dianilido-anthraquinone



teint
très mal

violacé

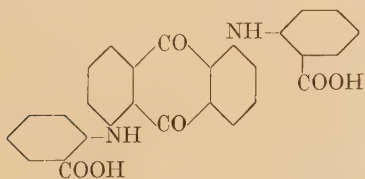
1-anthranil-anthraquinone



teint
assez bien

rouge
clair

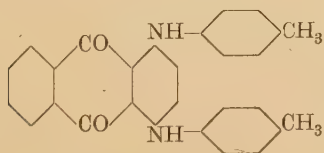
1,5-dianthranil-anthraquinone



teint bien

rouge
foncé

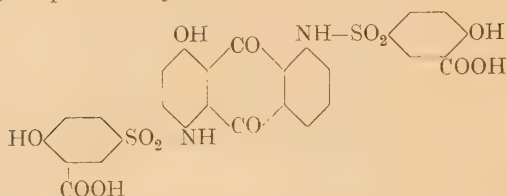
1,4-ditoluidyl-anthraquinone



teint
mal

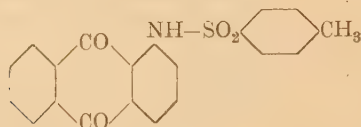
gris
vert

1,5-di-p-sulfosalicyl-diamino-anthrarufine



teint
bien bleu

p-sulfotolyl- α -amino-anthraquinone



teint
assez rouge
bien

Pour teindre ces corps nous avons procédé de la manière suivante. Un gramme de colorant fut dissout dans la quantité nécessaire d'alcool, la solution obtenue était versée dans un litre d'eau bouillante. On maintenait le tout au bouillon pour évaporer entièrement l'alcool et mettait à un litre. La teinture était effectuée dans un bain neutre, 2 heures à 65° C sans aucune adjonction.

Les corps mentionnés sont peu ou pas du tout solubles dans l'eau. Le degré de solubilité dans les solvants organiques ne permet pas de juger avec certitude de l'affinité du colorant, il donne tout au plus un résultat très approché. Si par rapport à son poids moléculaire le corps se solubilise facilement dans l'acétate d'éthyle, il y a tout lieu de croire qu'on obtiendra une bonne nuance. Ceci est expressément dit seulement pour les colorants insolubles dans l'eau.

Ainsi à 11,5° C 1 gr. d'acétate d'éthyle solubilise:

3,3 mg	α -amino-anthraquinone
1,0	1-anthranil-anthraquinone
2,5	1,5-dianilido-anthraquinone
19,2	1,5-dianthranil-anthraquinone.

et pourtant l'1-anthranil-anthraquinone teint mieux que l'1,5-dianilido-anthraquinone. En ajoutant au dernier deux groupes carboxyles, on obtient l'1,5-dianthranil-anthraquinone, un corps qui teint très bien, quoique possédant des propriétés acides, fait qui ne s'accorde pas avec la théorie de Clavel. Dans la série α -amino-anthraquinone, α -anilido-anthraquinone et α -anthranil-anthraquinone, nous remarquons aussi que l'adjonction d'un groupe acide (carboxylique) augmente l'affinité du corps pour la fibre.

Considérons maintenant les poids moléculaires des corps cités et leur solubilité dans l'acétate d'éthyle.

1,5-dianilido-anthraquinone	3,3 mg PM. 390
1,5-dianthranil-anthraquinone	19,2 PM. 478

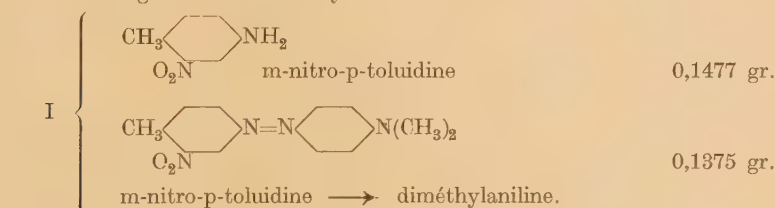
on remarque que l'affinité est en fonction rapprochée de la solubilité. Nous avons déjà mentionné que ce n'est pas une règle générale, qu'il faut plutôt considérer l'individualité même du corps.

G. TEINTURE PAR DÉVELOPPEMENT.

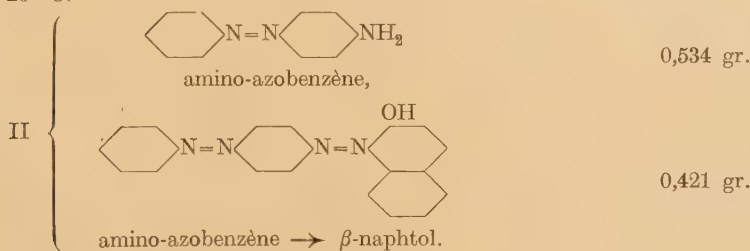
La teinture par développement repose sur le principe suivant. On teint la soie à l'acétate avec une base, diazote celle-ci sur la fibre et copule avec le corps choisi. Cette méthode de travail a pris une grande importance, vu que c'est le seul moyen d'obtenir un noir solide sur la soie acétylée par exemple. La plupart des colorants produits de cette manière sont insolubles dans l'eau et tombent sous les règles qui régissent les colorants insolubles. *Clavel* montre l'importance de la grandeur de la molécule. En effet la teinture par développement et la teinture à partir de la suspension du colorant fini, ne donnent pas des nuances de force égale, cela en fonction de la grandeur moléculaire.

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, l'augmentation de la molécule, entraîne une diminution de la solubilité. Le phénomène peut aussi être expliqué de cette manière. Les études de solubilité suivantes nous donneront des exemples utiles.

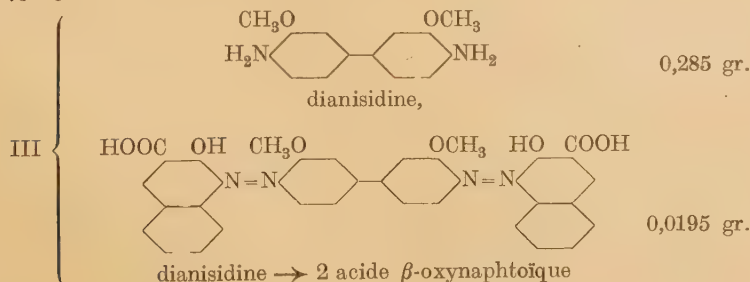
A 20° C. 1 gr. d'acétate d'éthyle solubilise :



à 20° C.

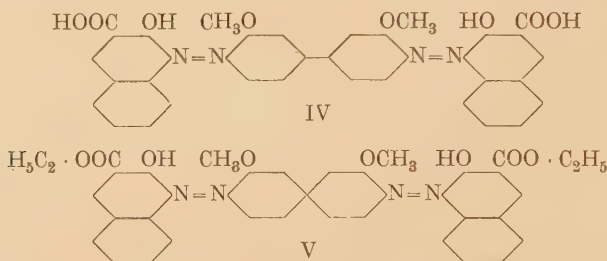


à 73° C.



L'exemple I nous montre que la teinture avec le colorant en suspension, doit nous donner à peu près la même nuance que par développement. Dans l'exemple II, la solubilité est disproportionnée par rapport aux poids moléculaires, on obtiendra donc une teinture plus forte par développement. L'exemple III est aussi très décisif. On voit que la teinture avec la suspension du colorant fini ne pourra donner qu'une nuance très claire. Les résultats pratiques s'accordent très bien avec ce qui a été dit.

On peut interpréter ces faits, en les considérant comme fonction soit de la grandeur de la molécule, soit de la solubilité. Nous croyons que la deuxième explication serait plus juste pour la raison suivante. La teinture obtenue avec le complexe V est plus foncée que celle reçue avec IV. Le premier est aussi mieux soluble dans l'acétate d'éthyle que le deuxième.



Etant donné que la fibre dissout le colorant au plus jusqu'à une quantité tout à fait définie, on ne peut parler de la solubilisation entière du colorant produit par développement, dans le cas des complexes à grande molécule. Ainsi le noir obtenu à partir de la dianisidine plus 2 mol. d'acide β -oxynaphtoïque contient indubitablement un excès de colorant dans la fibre. On peut se faire une idée de l'état dans lequel il s'y trouve en considérant un cas analogue. Prenons une solution de benzidine dans de l'éther, diazotons et copulons celle-ci avec 2 mol. d'acide β -oxynaphtoïque. On remarque que le colorant ainsi obtenu se précipite au fond du vase, vu sa moindre solubilité. Le même phénomène doit se passer dans la soie acétylée. La fibre ne pouvant pas dissoudre tout le colorant, celui-ci cristallise à l'intérieur, ne pouvant sortir du milieu compact où il se trouve. Cette réaction doit aller lentement et en effet *Clavel* recommande de laisser la fibre diazotée pendant une nuit dans le bain de copulation.

Conclusions.

De ce qui précède nous pouvons tirer les conclusions suivantes. La théorie chimique de la teinture de la soie acétylée, telle qu'elle a été développée par *Clavel*, ne s'accorde pas avec le résultat de nos recherches. Il y a tout lieu de croire que nous nous trouvons en présence d'un phénomène de solubilisation du colorant par la fibre. Cette idée

émise par *Witt, Knoevenagel, Green et Baddiley*¹⁾ trouve son appui dans notre travail. Le processus de teinture est cependant un phénomène très complexe où des facteurs accessoires viennent prendre place et compliquer les observations. La précipitation superficielle démontre qu'il est très difficile de faire une séparation nette entre les colloïdes suspensoïdes et les suspensions cristallines macroscopiques. Les deux classes se comportent vis-à-vis de la fibre d'une manière semblable, et donnent des erreurs dans les mesures de montée du colorant. L'affinité du colorant est régie par les groupes capables de se solubiliser dans un solvant organique. Ils peuvent être basiques ou acides. Plus un colorant sera soluble dans l'eau, moins il teindra la fibre. Plus petit sera le coefficient de partage dans le système eau-solvant organique, plus petite sera son affinité.

Que la grandeur de la particule ne joue pas de rôle important, est démontré par la teinture sèche. Elle a tout au plus de l'influence sur la vitesse de solubilisation du colorant par la fibre.

Dans le cas de la teinture par développement, on constate que la fibre est sursaturée par le colorant qui se précipite à l'intérieur de la fibre, et comme il est insoluble dans l'eau résiste au savonnage et lavage subséquent.

Qu'il me soit permis de remercier sincèrement M. le professeur *A. L. Bernoulli*, pour tous les conseils et l'aide qu'il m'a apportée au cours de mon travail.

Qu'il me soit aussi permis de remercier la *Fabrique de produits chimiques Sandoz*, pour l'amabilité qu'elle a eue, de mettre à notre disposition les colorants et les produits intermédiaires nécessaires à nos recherches.

¹⁾ Après que notre travail a été terminé, dans les *Meliand's Textilberichte*, octobre 1925, est paru un travail du Prof. *Kurt H. Meyer*, sur la teinture de la soie à l'acétate de cellulose. L'auteur arrive aux mêmes résultats que nous, et démontre que la teinture n'est qu'une solubilisation du colorant par la fibre.

RÉSUMÉ.

1^o Nous avons pu donner une preuve nouvelle de la charge négative de la fibre à l'acétate de cellulose à l'état colloïdal. En effet quand on fait l'électrophorèse d'une échevette de soie, on obtient au pôle positif un précipité gélatineux d'acétates de cellulose plus ou moins saponifiés.

2^o La teinture de la soie à l'acétate de cellulose est un phénomène de solubilisation du colorant par la fibre, l'eau y joue un rôle favorable, sans être toutefois nécessaire. Ainsi nous pûmes obtenir la teinture de la fibre dans un milieu parfaitement sec, en mettant une échevette dans du colorant et laissant le tout dans un thermostat, jusqu'à ce que l'équilibre de saturation ait été atteint. Dans le cas des bases fortes il n'y a pas d'équilibre de solubilisation. L'acétate de cellulose dissout la base et vice versa.

3^o Nous avons fait des mesures quantitatives sur la montée du colorant sur la fibre. Le dosage a été fait colorimétriquement avec le colorimètre de Burkner.

4^o Les mesures de montée du colorant montrent qu'il s'agit d'un phénomène de solubilisation.

5^o Les coefficients de montée et de partage nous permettent de constater les faits suivants. A côté de la solubilisation du colorant il y a encore le phénomène de précipitation superficielle.

6^o L'affinité du colorant ne dépend pas de sa constitution, mais de l'individualité du corps même. Les acides libres teignent mieux que leurs sels, les éther-sels mieux que les acides libres, cela en fonction de leur solubilité dans l'eau.

7^o Le coefficient de partage du colorant dans le système eau-acétate d'éthyle permet de juger l'affinité que le colorant aura pour la fibre.

8^o La solution moléculaire des colorants insolubles dans l'eau ne joue pas de rôle important. Pour qu'il y ait teinture, le colorant doit adhérer à la fibre, être dissous par celle-ci pour pouvoir diffuser à l'intérieur.

9^o La solubilité des corps dans l'acétate d'éthyle ne donne qu'un résultat très approché en ce qui concerne l'affinité du colorant et ne peut être employée que pour les colorants insolubles dans l'eau.

10^o Dans la teinture par développement, il se produit une sur-saturation et cristallisation du colorant obtenu, au sein de la fibre même.

VITA.

Valentin Kartaschoff, né le 16 juin 1901 à Archangelsk (Russie), fils d'officier de marine Nikolas Kartaschoff et de sa femme Lydia née Poltoratskaia. Quelques années après nous nous sommes fixés près de Moscou, où j'ai commencé mes études au gymnase de Malachovka. En 1914, venu pour passer les vacances en Suisse, j'y fus retenu par la guerre. De 1914—1919 je suis resté au pensionnat des Frères Moraves à Prangins (Vaud) et j'ai suivi dans l'année scolaire 18—19 la première classe du collège de Nyon, pour obtenir le certificat d'études secondaires au printemps. L'année suivante j'ai passé à Genève, où j'ai fréquenté la II classe technique du collège supérieur.

Vu la débacle financière russe, je n'ai pu continuer mes études que grâce à la générosité de Monsieur Werner Stauffacher, qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma plus profonde reconnaissance.

En 1920 j'ai commencé mes études universitaires comme auditeur à la faculté des sciences de l'université de Genève, où j'ai travaillé jusqu'en été 1921. En automne ayant passé les examens d'admission au Polytechnicum Fédéral, je suis venu à Bâle pour continuer mes études de chimie. Au printemps 1923 j'ai passé les examens de chimie inorganique et de chimie physique et en été 1924, l'examen de chimie organique.

Le présent travail a été commencé sous la surveillance de Monsieur le professeur A. L. Bernoulli, en été 1924 à l'institut de chimie physique et terminé en automne 1925.

En automne 1924 je fus nommé assistant au laboratoire pratique de l'institut de chimie physique.

Au cours de mes études j'ai suivi les cours et les laboratoires des professeurs suivants: à Genève, R. Chodat, L. Collet, L. Duparc, H. Fehr, C. E. Guye, D. Guyenot, A. Pictet et N. Alfimoff; à Bâle, A. L. Bernoulli, A. Buxtorf, F. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt et H. Preiswerk.

Qu'il me soit permis de remercier sincèrement Monsieur le professeur Dr. A. L. Bernoulli, pour tous les conseils et l'aide qu'il m'a apporté au cours de mon travail.

